一般報文

(平成 3 年 3 月 27 日受理)

ポリエステル繊維のヒドラジン処理における ヒートセット温度依存性

京都工芸繊維大学工学部 牛 守 華・脇田登美司
大阪府立大学工学部 高 岸 徹

EFFECT OF HEAT-SETTING TEMPERATURE ON THE HYDRAZINE TREATMENT OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBER

Shouhua Niu^{*1}, Tomiji Wakida^{*1}, and Toru Takagishi^{*2}

^{*1} Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

^{*2} Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka, 591 Japan

ABSTRACT: Poly(ethylene terephthalate) (PET) filament yarn was heat-treated at 100 °C to 220 °C for 10 min under fixed state in air, and then treated with a 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60 °C for 3, 4, and 5 h. Effect of the heat-setting pretreatment on the hydrazine treatment of PET fiber was investigated on the basis of weight loss, dyeing property, and morphological change. Weight loss by the hydrazine treatment decreased with the increase of heat-setting temperature up to around 160 °C, and it increased again at temperatures higher than 160 °C, as is the same behavior in dyeing of the heat-set PET fiber with disperse dyes. It is well known that the hydrazine treatment incorporates hydrazide groups in PET fiber and the fiber is dyed with acid dyes. Dye exhaustion curve with C. I. Acid Orange 7 showed a minimum at a heat-setting temperature of 160 °C. Many cracks were produced perpendicular to the fiber axis by the hydrazine treatment and the effect was the smallest at a heat-setting temperature of 160 °C. Crystallinity of the heat-set PET fiber was increased considerably by the hydrazine treatment. It is considered that the hydrazine treatment takes place mainly in the amorphous region of the PET fiber.

(Received March 27, 1991)

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維は構造の緻密な疎水性合成繊維で、延伸および熱処理によって内部の微細構造が変化し、染色性に対しても著しく影響することはよく知られている[1,2]。すなわち熱処理温度が160°C付近までは結晶化度の増大とともに繊維構造が一層緻密化し、染色速度および平衡染色量は漸次減少する。しかし160°C以上になると結晶化度はさらに増大するが、染色速度と平衡染色量も増大するという異常染色現象を示す。これらの点については熱処理によるPET繊維の内部の微細構造の立場からいろいろ説明されているが十分明らかではない[3,4]。

PET 繊維の親水性および風合を改善するためにグラフト重合、共重合などの改質が行われている。アルカリ加水分解による減量加工[5,6]や加アミン分解[7-19]もその一つで、すでに多くの研究がある。PET 繊維あるいはフィルムのヒドラジンやエチルアミンなど各種アミンによる分解に対する繊維内部構造の影響については、山崎ら[7-10]によって詳細に研究されているが、これらの加アミン分解における熱処理温度依存性についての系統的な研究は行われていない。

本報では100°Cから220°Cで定長熱処理したPET繊維のヒドラジン水溶液処理における基質の微細構造の影響を、重量減少率、密度勾配管による結晶化度、X線回折写真、酸性染料および分散染料による染色性、走査型

電子顕微鏡による表面状態の観察などをもとにして考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

日本エステル(株)の100デニール/36フィラメントのブライトPET糸を定長状態で100, 120, 140, 160, 180, 200, 210, 220℃で10分間乾熱処理を行った後、トルエン、アセトンおよび水で洗浄、風乾した。

2.2 ヒドラジン処理

未処理および定長熱処理したPET繊維を40%ヒドラジン-水和物の水溶液で、浴比1:100, 60℃で、それぞれ3, 4, 5時間処理した。処理後繰り返し温湯で洗浄した。ヒドラジン処理前後のPET繊維の絶乾重量の測定から重量減少率を求めた。同時にもとの長さに対する収縮率を求めた。

2.3 窒素含有量

ヒドラジン処理したPET繊維を柳本製作所CHNコーダーを使用し、燃焼法によって窒素含有量を定量した。

2.4 平衡染色量測定

ヒドラジン処理したPET繊維を酸性染料C.I. Acid Orange 7の3% o.w.f. 水溶液を用いて、リン酸水素二ナトリウムとクエン酸との緩衝溶液でpH 5.0に調整し、浴比1:100, 80℃で120時間染色した。染色後25%ピリジン水溶液で抽出し、 $\epsilon = 1.937 \times 10^4$, $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$ で比色定量によって平衡染色量を求めた。

また分散染料C.I. Disperse Violet 1の0.6 g/L水溶液を用いて、浴比1:250, 120℃, 5時間染色した後、還元洗浄(NaOH 1.4 g/L, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2.0 g/L, モノゲン 2.0 g/L, 浴比1:500, 60℃, 30 min)を行い、最後に十分水洗した。これらの試料をモノクロロベンゼンで抽出し、 $\epsilon = 1.08 \times 10^4$, $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$ で同様に比色定量によって平衡染色量を求めた。

2.5 密度測定および結晶化度の算出

四塩化炭素/トルエン密度勾配管により25℃におけるヒドラジン処理したPET繊維の密度を測定し、二相系を仮定して次式より結晶化度 X_c を計算した。

$$1/d = X_c/d_c + (1 - X_c)/d_a$$

ここで、結晶領域の密度 d_c : 1.455, 非結晶領域の密度 d_a : 1.335 [20]

2.6 X線回折写真

東芝(株)製X線回折測定装置ADG-301型を用いて、35 kV, 16 mAの $\text{CuK}\alpha$ 線を1時間露光し、カメラ間距離3.5 cmで広角X線回折写真を撮影した。

2.7 走査型電子顕微鏡写真

温度を変えて熱処理後ヒドラジン処理したPET繊維

の表面状態を、日立製作所製S-800形電界放射形走査電子顕微鏡を使用して3500倍で写真撮影した。

3. 結果と考察

3.1 ヒドラジン処理による重量減少率

100℃から220℃で定長熱処理したPET繊維を、40%ヒドラジン-水和物の水溶液で3, 4, 5時間処理した場合の重量減少率を図1に示した。山崎ら[7]は

Fig. 1. Effect of heat-setting temperature on the weight loss of PET fiber treated with hydrazine. Hydrazine treatment was done with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60℃ for 180 minutes (○), 240 minutes (●), and 300 minutes (◇).

PET繊維のヒドラジン分解について詳細な研究を行い、エステル結合の主鎖が分解されてエチレングリコールとテレフタル酸ジヒドラジドに分解されることを報告している。この場合PET繊維の基質の微細構造も当然ヒドラジンの作用に対して著しく影響すると考えられる。処理時間が長くなるにしたがって重量減少率は増大するが、ヒドラジン処理時間が3, 4, 5時間いずれの場合においても、熱処理温度が160℃付近で重量減少率が最も小さくなった。160℃までは熱処理温度の増加とともに減量率は小さくなるが、160℃を越えて熱処理温度が高くなるにしたがって、重量減少率は再び増大した。未処理、100℃および220℃で熱処理したPET繊維は5時間ヒドラジン処理によって完全に膨潤、溶解した。160℃付近の熱処理温度でPET繊維は最も緻密な内部構造となり、繊維内部にヒドラジンが侵入しにくいためにヒドラジン分解が起こりにくいことを示している。それより低温側あるいは高温側で熱処理した場合は、PET

Fig. 2. Effect of heat-setting temperature on the nitrogen content of PET fiber treated with hydrazine. Hydrazine treatment was done with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60°C for 240 minutes.

Fig. 3. Effect of heat-setting temperature on the dye exhaustion in dyeing of PET fiber treated with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60°C for 180 minutes (○), and 240 minutes (●). Dyeing was done with C. I. Acid Orange 7 at 80°C, pH 5.0, for 120 hours.

繊維の内部構造が一層乱雑となり、それらの非晶部分にヒドラジンが容易に侵入するために分解を受け易くなったと考えられる。

このような熱処理温度による重量減少率の異常効果は基質の微細構造の変化をよく反映していると考えられる。同様な異常挙動は熱処理温度の異なる PET 繊維を分散染料で染色した場合についてもすでによく知られており、Dunbenton ら [3,4] は PET 繊維の熱処理に伴う

Fig. 4. Effect of heat-setting temperature on the dye exhaustion in dyeing of PET fiber treated with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60°C for 180 minutes (○), and 240 minutes (●). Dyeing was done with C. I. Disperse Violet 1 at 120°C for 300 minutes.

微結晶粒子周辺の非晶体積が大いに関与することを指摘している。PET 繊維のヒドラジン処理においても、熱処理による基質の微細構造の変化が分散染料による染色の場合と全く同様に作用しているものと考えられる。

3.2 ヒドラジン処理 PET 繊維の窒素含有量

PET 繊維のヒドラジン処理によって繊維中に窒素の取り込まれることはよく知られている [8]。熱処理温度の異なる PET 繊維を 40% ヒドラジン水溶液で 4 時間処理した場合の窒素含有量を図 2 に示した。熱処理温度が 160°C 付近で窒素取込量が最小の U 字型曲線となった。前述の重量減少率と同様に、160°C 付近では基質の構造が緻密なために PET 繊維とヒドラジンの反応が起こりにくく、したがって窒素の取込量が少ない。160°C より低温側あるいは高温側では基質が一層無秩序となって、非晶領域での反応が起こり易くなったと考えられる。

3.3 ヒドラジン処理 PET 繊維の染色性

ヒドラジンで処理した PET 繊維が酸性染料で染色されることはすでによく知られている [15]。40% ヒドラジン—水和物の水溶液で処理したポリエステル繊維の C. I. Acid Orange 7 による平衡染色量に対する熱処理温度依存性を図 3 に示した。ヒドラジンが PET 繊維の非晶領域に侵入し、その部分でヒドラジン分解を起こし、分子鎖の末端にヒドラジド基を生成する [7]。この末端基が酸性染料に対する染色座席となる。したがって、図 3 に示す熱処理 PET 繊維のヒドラジン処理後の C. I.

Acid Orange 7 による U 字形の染色曲線は、熱処理 PET 繊維の非晶領域でヒドラジン分解反応によって生成した末端ヒドラジド基の量によく対応していると考えられる。

次に温度を変えて定長熱処理後ヒドラジン処理した PET 繊維を、C. I. Disperse Violet 1 で染色した結果を図 4 に示した。処理時間が長くなるにしたがって染色量が著しく減少している。また温度を変えて熱処理した PET 繊維を分散染料で染色した場合の結果とは逆に、160°C 付近の熱処理温度の領域で平衡染色量が極大となり、その前後ではむしろ染色量が減少する傾向にある。これはヒドラジン処理において PET 繊維の非晶部分に侵入したヒドラジンが非晶部分のエステル結合を切断し、一部はさらにテレフタル酸ジヒドラジドとエチレングリコールに分解されて脱落する。このようなヒドラジン分解による脱落はとくに非晶部分において起こると考えられるので、この領域では非晶部分が分解、溶出して分散染料による染色に与する非晶部分が減少し、ヒドラジン処理時間が長くなるとともに分散染料による染色可能な非晶部分は当然減少すると考えられる。その部分に多くのヒドラジド基が末端基として存在している。したがって、この部分は酸性染料の染色座席となっても分散染料の染色座席としてはもはや有効でないと考えられる。

このようにヒドラジン処理によって非晶部分の脱落と同時にさらに有機溶媒による溶媒再結晶化も進むと考えられるので [21]、分解の進んだ部分ではボイドが増大し、毛細管の挙動による拡散移動には有効となっても、分散染料の染色座席としては有用でない。したがって熱

処理温度が 160°C より低い場合や高い場合はヒドラジン処理によって分散染料による平衡染色量が低下する結果になった。むしろ 160°C 付近で熱処理した PET 繊維はヒドラジン分解をあまり受けないために、このような重量減少率の少ない場合は分散染料の染色座席となる非晶部分がなお多く残留していると考えられる。通常の熱処理 PET 繊維の分散染料による染色とは逆に、ヒドラジン処理した場合は 160°C 付近の熱処理で染色分布曲線が極大を示す結果になったと考えられる。

Fig. 5. Effect of heat-setting temperature on the crystallinity of PET fiber treated with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60°C. ○ Heat-setting, ○ Hydrazine treatment for 180 minutes after heat-setting, ● Hydrazine treatment for 240 minutes after heat-setting.

Fig. 6. Wide angle X-ray diffraction patterns of hydrazine-treated PET fibers. Hydrazine treatment was done with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60°C for 240 minutes after heat-setting. Heat-setting (1) to (6) and subsequent hydrazine treatment (7) to (12) were as follows: (1) 100°C, (2) 120°C, (3) 140°C, (4) 160°C, (5) 180°C, (6) 200°C, (7) 100°C, (8) 120°C, (9) 140°C, (10) 160°C, (11) 180°C, (12) 200°C.

Fig. 7. Scanning electron micrographs ($\times 3500$) of PET fibers treated with 40% aqueous hydrazine monohydrate solution at 60°C for 240 minutes after heat-setting at different temperatures. (1) untreated, (2) 120°C, (3) 140°C, (4) 160°C, (5) 180°C, (6) 200°C, (7) 210°C, (8) 220°C.

3.4 結晶化度およびX線回折図

100°Cから220°Cにわたって定長熱処理したPET繊維を40%ヒドラジン-水和物の水溶液で3時間および4時間処理した場合の結晶化度を図5に示した。PET繊維は乾熱処理における温度の上昇と共に漸次結晶化度が增大している。これらの試料を3時間と4時間ヒドラジン処理することによって、著しい結晶化度の増大が認められた。とりわけ140°Cまでの低温側で熱処理した試料についてヒドラジン処理による結晶化度の増大が大きい。このような結晶化度の増大は非晶部分のヒドラジン分解による脱落と溶媒による再結晶化が同時に進んでいると考えられるが、図1の重量減少率の寄与からみると、ヒドラジン分解による非晶部分の脱落が結晶化度の増大に大きく関与していることは明らかである。

またヒドラジン処理によるPET繊維のX線回折写真を図5に示した。100°Cから200°Cに定長熱処理したPET繊維と、さらにそれを40%ヒドラジン-水和物の水溶液で60°Cで4時間処理した場合のX線回折図を比較した。熱処理温度が高くなるにしたがって、010, $\bar{1}10$ および100面の反射が鮮明になっている。これをさらにヒドラジン処理した場合は結晶配向が低下し、微結晶粒

子の成長が認められた。これらの事実は定長熱処理したPET繊維がヒドラジン処理によって非晶部分におけるヒドラジン分解と同時に膨潤緩和が進み、微結晶粒子の成長と配向の低下が進んだと考えられる[21]。とりわけ結晶配向の低下は160°Cより低温側あるいは高温側において著しい。これらの結果からヒドラジン処理によって、当然収縮が起これと考えられるが、3時間および4時間処理の場合の収縮率はいずれも1%以下で、ほとんど収縮は認められなかった。この点についてはさらに次に考察する。

3.5 走査型電子顕微鏡による表面の観察

定長熱処理したPET繊維を40%ヒドラジン-水和物の水溶液で4時間処理した場合の走査型電子顕微鏡写真を図5に示した。ヒドラジン処理によって表面に繊維軸と直角方向に内部までクラックが生成し、繊維全体が細くなっているのが観察される。PET繊維がヒドラジン処理によってクラックの形成することはすでに多くの人達[7,12,13]によっても報告されている。しかし熱処理温度の異なるPET繊維のヒドラジン処理による表面の観察においては、熱処理温度が160°C付近ではヒドラジン処理による表面のクラックは非常に少ないが、それ

より低温側あるいは高温側での熱処理では繊維表面に大きな深いクラックが形成された。熱処理温度が160℃以下あるいは160℃以上ではクラック幅が大きくなった。ヒドラジン処理による結晶の成長、配向の低下にもかかわらず無収縮となったのは結晶の成長、配向低下による応力が分子鎖の切断とクラックの生成によって緩和されたものと考えられる。このようにヒドラジン処理による繊維表面の形態は熱処理温度に深く関係しており、PET繊維のヒドラジン処理における熱処理温度の効果は重量減少率、酸性染料による染色性ばかりでなく、繊維表面の電子顕微鏡写真からもよく説明できる。

2. 結 論

PET 繊維を100℃から220℃で温度を変えて定長熱処理後ヒドラジン水溶液で3, 4, 5時間処理した。それらの試料について得られた重量減少率、窒素含有量およびC. I. Acid Orange 7による平衡染着量は熱処理温度が160℃付近で最小となった。それより低温側あるいは高温側で熱処理した場合は増大した。ヒドラジン処理によって繊維軸と直角方向にクラックを生成するが、走査型電子顕微鏡による観察によっても160℃付近の熱処理では最もクラックの生成が少なかった。これらは熱処理PET繊維の分散染料による染色性と同様の傾向を示し、ヒドラジン処理の場合においてもその効果は基質の微細構造の影響をよく反映していると考えられる。

付記：本研究の一部は第12回繊維連合研究発表会(1990年10月、信州大学繊維学部)にて発表した。

文 献

1. D. N. Marvin, *J. Soc. Dyes Colour.*, **70**, 16 (1954)
2. 三石幸夫, 土浪 平, 繊維誌, **20**, 140 (1964)
3. J. H. Dumbelton and T. Murayama, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **220**, 41 (1967)
4. J. H. Dumbelton, J. P. Bell, and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968)
5. 橋本 健, 繊維誌, **14**, 510 (1958)
6. 橋本 健, 繊維誌, **15**, 794 (1959)
7. 山崎 昇, 礪波宏明, 繊維誌, **30**, 485 (1974)
8. 山崎 昇, 礪波宏明, 繊維誌, **31**, 241 (1975)
9. 山崎 昇, 礪波宏明, 繊維誌, **31**, 395 (1975)
10. 山崎 昇, 礪波宏明, 繊維誌, **32**, 317 (1976)
11. 成田 宏, 松好邦明, 繊維誌, **45**, 416 (1989)
12. G. E. Sweet and J. P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2057 (1978)
13. R. Murray, H. A. Davis, and P. Tucker, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Sym.*, **33**, 177 (1978)
14. G. E. Sweet and J. P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1935 (1978)
15. 松川三郎, 島 康子, 石原ミキ, 桜井謙資, 繊維誌, **41**, 377 (1985)
16. 栗田利雄, 高分子化学, **26**, 511 (1969)
17. 関根 哲, 山本雄三, 斉藤安史, 木下茂武, 繊維誌, **31**, 202 (1975)
18. 大矢安久, 山本雄三, 斉藤安史, 木下茂武, 繊維誌, **31**, 508 (1975)
19. 斉藤安史, 関根 哲, 山本雄三, 木下茂武, 繊維誌, **32**, 135 (1976)
20. R. R. Danberg and C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 513 (1954)
21. 高岸 徹, 脇田登美司, 黒木宣彦, 繊維誌, **34**, 536 (1978)